

埼環協共同実験報告

水試料中の全りんの共同実験について

埼環協技術委員会

塩越圭¹・浄土真佐実²・渡辺季之³・

角井信一⁴・米田哲也⁵

1 協和化工(株) 2(株)東京久栄

3(一社)埼玉県環境検査研究協会 4(株)環境管理センター

5 三菱マテリアルテクノ(株)環境技術センター

1. はじめに

2019年度の共同実験は、全りんについて行った。

全りんとは、水中に存在する無機態及び、有機態の全てのりん化合物を、強酸又は酸化剤によって分解し、生成したりん酸イオンを定量したものである。

りんは、炭素や窒素などと共にあらゆる生物にとっての主要構成元素である。また多くの食品、飼料、肥料に含まれており、工業でも広く利用されているとても身近な元素である。

りんが環境に与える影響としては、りんは植物プランクトンの成長を左右する要因の1つであり、りんを含む生活排水、工場排水、農業排水などが水域内部に滞留しやすい湖沼や閉鎖性海域に流入して過剰の負荷がかかると、アオコや赤潮を発生させる富栄養化の原因とされている。

その為、湖沼や海域に関して生活環境保全に係る環境基準及び、排水基準が設定されており、さらに水質総量規制制度により、全りんの測定が義務付けられている。したがって、水質調査を行う計量証明事業所においては日常的に扱っている項目である。

全りんの試験方法は、環境基準（湖沼・海域）、排水基準及び、総量規制で同じ試験方法が用いられており、ペルオキシ二硫酸カリウム分解、硝酸一過塩素酸分解、又は硝酸一硫酸分解によって試料中のりん化合物を分解し、生成したりん酸イオンをモリブデン青吸光光度法で定量する方法と、ペルオキシ二硫酸カリウム分解及び、モリブデン青吸光光度法による定量を流れ分析によって自動化した方法がある。

2. 実施要領

【工程】

試料配布 : 2019年10月10日（一部の事業所は10/11着）

報告期限 : 2019年11月15日

【方法】

分析方法 : JIS K 0102等に規定された方法

実施要領 : 配布したA、Bの2試料をそのまま分析試料とし、日を変えて2回分析し、計4データを報告する。

【試料調製】

ワーキンググループで設計した試料について、株式会社東京久栄に調製、配布を委託

した。

各試料の調製方法は以下のとおりである。

試料A：ポリリン酸ナトリウム（関東化学食品添加用）140mg、リン酸水素二ナトリウム（関東化学試薬特級、105℃で2時間乾燥させた物）433mgに超純水250mLを加え溶解させた。そこに硫酸（関東化学試薬特級）124mLを加え、蒸留水で45Lに定容し、攪拌・混合した後、500mLのポリエチレン製容器60本に分取した。

試料B：ポリリン酸ナトリウム（同上）210mg、リン酸水素二ナトリウム（同上）650mgに超純水250mLを加え溶解させた。そこに硫酸（同上）124mLを加え、蒸留水で45Lに定容し、攪拌・混合した後、500mLのポリエチレン製容器60本に分取した。

配布溶液の調製期待値は下記のとおりである。

試料A：3.00mg/L 試料B：4.50mg/L

※試料A、Bとも0.05mol/L-硫酸酸性

3. 安定性・均質性の検討

ワーキンググループの試験所において、試験開始時と7日後にそれぞれ独立した5つの試料瓶から2回の測定を行った。その結果を表-1-1と表-1-2に示す。

表-1-1 全りんの安定性・均質性試験結果(試料A)

測定時期	試料	測定結果		平均	総平均
		n=1	n=2		
開始時	No. 1	2.747	2.745	2.746	2.729
	No. 2	2.725	2.735	2.730	
	No. 3	2.690	2.682	2.686	
	No. 4	2.710	2.772	2.741	
	No. 5	2.748	2.735	2.742	
7日後	No. 1	2.750	2.766	2.758	2.754
	No. 2	2.774	2.765	2.770	
	No. 3	2.762	2.762	2.762	
	No. 4	2.768	2.711	2.740	
	No. 5	2.738	2.740	2.739	

(単位：mg/L)

表-1-2 全りんの安定性・均質性試験結果(試料B)

測定時期	試料	測定結果(mg/L)		平均	総平均
		n=1	n=2		
開始時	No. 1	4.127	4.135	4.131	4.183
	No. 2	4.177	4.210	4.194	
	No. 3	4.152	4.185	4.169	
	No. 4	4.202	4.211	4.207	
	No. 5	4.215	4.212	4.214	
7日後	No. 1	4.168	4.172	4.170	4.208
	No. 2	4.188	4.198	4.193	
	No. 3	4.196	4.181	4.189	
	No. 4	4.144	4.451	4.298	
	No. 5	4.185	4.196	4.191	

(単位：mg/L)

これらの結果を、一般社団法人 日本環境測定分析協会の「均質性・安定性試験実施要綱(日環-77 まで)」にしたがって安定性の評価を行った。この結果を表-2 に示す。

表-2 安定性試験評価結果

	X_{max}	X_{min}	$X_{max} - X_{min}$	$0.3\sigma_R$	$X_{max} - X_{min} \leq 0.3\sigma$
試料A	2.754	2.729	0.025	0.037	○
試料B	4.208	4.183	0.025	0.041	○

X_{max} : 各試験日における測定値の平均値の大きい方

X_{min} : 各試験日における測定値の平均値の小さい方

$0.3\sigma_R$: 技能試験標準偏差(正規四分位数範囲) = 各試料の IQR $\times 0.7413$ の値の 0.3 倍

均質性試験についても、同じ分析結果を用いて評価した。結果を表-3 に示す。

表-3 均質性試験評価結果

	s_s	$0.3\sigma_R$	$s_s \leq 0.3\sigma_R$
試料A	0.020	0.032	○
試料B	0.032	0.040	○

s_s : 容器間標準偏差

$0.3\sigma_R$: 技能試験標準偏差(正規四分位数範囲)

以上の結果から、本試料の安定性、均質性ともに判定基準を満たし、問題なしと判断された。

4. 共同実験の参加機関

2019年度の共同実験は、埼環協会員事業所及び関連団体から31機関、(一社)神奈川県環境計量協議会(以降:神環協)会員事業所から18機関、合計49機関に参加いただいた。参加機関のリストを表-4-1と表-4-2に示す。

表-4-1 共同実験の参加機関(埼環協会員事業所及び関連団体)

アルファー・ラボラトリー(株)	(株)東京久栄
エヌエス環境(株) 東京支社	(株)東京建設コンサルタント
大阿蘇水質管理(株)	東邦化研(株)
(株)環境管理センター 北関東技術センター	内藤環境管理(株)
(株)環境技研	日本総合住生活(株)
(株)環境工学研究所	前澤工業(株)
(株)環境総合研究所	三菱マテリアル(株)セメント事業部パネセメント研究所
(株)環境テクノ	山根技研(株)
(株)関東環境科学	(一財)福岡県浄化槽協会筑後検査センター
協和化工(株)	(一財)福岡県浄化槽協会筑豊検査センター
(株)熊谷環境分析センター	菱冷環境エンジニアリング(株)
(株)建設環境研究所	(株)環境分析研究所
(一社)埼玉県環境検査研究協会	(株)クレハ分析センター
埼玉ゴム工業(株)	(株)日本化学環境センター
(株)産業分析センター	アエスト環境(株)
(株)高見沢分析化学研究所	

表-4-2 共同実験の参加機関(神環協会員事業所)

(株)アクアパルス	(株)総合環境分析
(株)アサヒ産業環境	(株)相新 日本環境調査センター
(株)エスク横浜分析センター	(株)ダイワ
(株)オオスミ	東芝環境ソリューション(株)
化工機プラント環境エンジ(株)	(株)ニチュ・テクノ
(株)神奈川環境研究所	富士産業(株)
(株)酒井化学研究所	ムラタ計測器サービス(株)
JFE東日本ジーエス(株)	(株)横須賀環境技術センター
(株)湘南分析センター	(株)タツノ

なお、上記の表と後述の結果一覧表の並び順とは関連はない。

5. 調査結果

今回の報告値を表-5に示す。

表-5 調査結果一覧表

事業所 No.	試料A全りん結果 (mg/L)			試料B全りん結果 (mg/L)			事業所 No.	試料A全りん結果 (mg/L)			試料B全りん結果 (mg/L)		
	1回 目	2回 目	平均	1回 目	2回 目	平均		1回 目	2回 目	平均	1回 目	2回 目	平均
1	2.856	2.911	2.884	4.467	4.430	4.449	26	2.718	2.763	2.741	4.165	4.174	4.170
2	2.660	2.670	2.665	4.073	4.056	4.065	27	2.792	2.821	2.807	4.322	4.337	4.330
3	2.821	2.815	2.818	4.270	4.304	4.287	28	2.869	2.862	2.866	4.368	4.318	4.343
4	2.779	2.772	2.776	4.233	4.179	4.206	29	2.718	2.748	2.733	4.168	4.300	4.234
5	2.928	3.008	2.968	4.374	4.290	4.332	30	2.915	2.884	2.900	4.500	4.410	4.455
6	2.877	2.844	2.861	4.281	4.285	4.283	31	2.923	2.928	2.926	4.454	4.459	4.457
7	2.730	2.693	2.712	4.224	4.165	4.195	32	2.75	2.72	2.735	4.26	4.19	4.225
8	2.724	2.730	2.727	4.150	4.220	4.185	33	2.79	2.79	2.79	4.25	4.24	4.245
9	2.915	2.802	2.859	4.484	4.417	4.451	34	2.80	2.82	2.81	4.27	4.28	4.275
10	2.903	2.862	2.883	4.398	4.338	4.368	35	3.04	2.99	3.015	4.52	4.56	4.54
11	2.890	2.784	2.837	4.314	4.332	4.323	36	2.953	2.888	2.9205	4.357	4.294	4.3255
12	2.833	2.838	2.836	4.377	4.313	4.345	37	2.79	4.19	3.49	2.80	4.21	3.505
13	2.696	2.589	2.643	4.197	4.092	4.145	38	2.82	2.81	2.815	4.34	4.34	4.34
14	1.706	1.703	1.705	1.932	1.966	1.949	39	2.66	2.63	2.645	4.00	4.00	4.00
15	3.030	2.970	3.000	4.660	4.500	4.580	40	2.72	2.80	2.76	4.11	4.17	4.14
16	2.753	2.794	2.774	4.365	4.386	4.376	41	2.81	2.84	2.825	4.16	4.33	4.245
17	2.754	2.766	2.760	4.243	4.241	4.242	42	2.84	2.84	2.84	4.16	4.18	4.17
18	2.503	2.523	2.513	3.855	3.843	3.849	43	2.828	2.814	2.821	4.212	4.281	4.2465
19	3.040	3.002	3.021	4.603	4.452	4.528	44	2.97	3.07	3.02	4.52	4.62	4.57
20	2.970	3.091	3.031	4.455	4.498	4.477	45	2.81	2.81	2.81	4.29	4.27	4.28
21	2.766	2.772	2.769	4.274	4.178	4.226	46	2.98	2.62	2.8	4.47	4.10	4.285
22	2.709	2.710	2.710	4.119	4.085	4.102	47	2.81	4.27	3.54	2.83	4.36	3.595
23	2.691	2.696	2.694	4.172	4.169	4.171	48	2.894	2.857	2.8755	4.350	4.377	4.3635
24	2.802	2.809	2.806	4.275	4.282	4.279	49	2.78	2.78	2.78	4.18	4.21	4.195
25	2.712	2.823	2.768	4.148	4.253	4.201							

なお、報告値は桁数の調製は行わず、報告いただいたままの値を載せた。

6. 統計的な検討

埼環協及び、神環協のデータを併せて検討を行った。

基本的な統計量を表-6 に示す(1 回目と 2 回目の平均値を使用)。評価に用いる付与値は全報告値の中央値(メジアン)を採用した。すべてのデータを用いた分散分析表を表-7-1 に、頻度分布図(ヒストグラム)を図-1、図-2 に示す。

分散分析表より、室内精度(併行精度)は試料Aが RSD 7.5%、試料Bが RSD 5.2%、室間精度(再現精度)は試料Aが RSD 10.0%、試料Bが RSD 9.9%であり概ね良好であった。

また、Grubbs の方法により外れ値の検定をしたところ、危険率 5%で試料Aが 2 機関(No. 14, 47)、試料Bが 1 機関(No. 14)のデータが棄却された(表-8 参照)。これらのデータを棄却して整理すると、試料Aは、室内精度が 5.4%、室間精度が 6.4%、試料Bは、室内精度が 5.2%、室間精度が 6.1%と良好な結果となった(表-7-2 参照)。

試料A、試料Bの各 z スコアを表-9 に示す。試料Aでは z スコア±2 以上が 9 データあり、そのうち 4 データが z スコア±3 を超過した。試料Bでは z スコア±2 以上が 9 データ、そのうち 4 データが z スコア±3 を超過した。

表-6 基本的な統計量

基本統計量表(全データ)		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	49	49	メジアン	5.010	1.039
平均値	\bar{x}	2.822	4.207	第1四分位	4.926	1.004
最大値	max	3.540	4.580	第3四分位	5.119	1.062
最小値	min	1.705	1.949	IQR	0.192	0.058
範囲	R	1.836	2.631	IQR×0.7413	0.143	0.043
標準偏差	s	0.239	0.388			
変動係数	RSD%	8.5	9.2			
中央値(メジアン)	\bar{x}	2.810	4.275			
第1四分位数	Q1	2.760	4.185			
第3四分位数	Q3	2.883	4.345			
四分位数範囲	IQR	0.123	0.160			
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	0.091	0.119			
ロバストな変動係数		3.2	2.8			
平方和	S	2.744	7.213			
分散	V	0.057	0.150			

表-7-1 分散分析表（全データ）

試料 A	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	5.487	48	0.1143	2.58	**	0.00060923
残差	2.169	49	0.0443			
合計	7.656	97				

平均値	x	2.822	RSD%
併行精度	σ_w	0.2104	7.5
再現精度	σ_L	0.2816	10.0
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.5828	
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	0.7800	

試料 B	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	14.425	48	0.3005	6.30	**	8.95142E-10
残差	2.336	49	0.0477			
合計	16.762	97				

平均値	x	4.207	RSD%
併行精度	σ_w	0.2184	5.2
再現精度	σ_L	0.4173	9.9
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.6049	
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	1.1558	

$D_2(0.95)$ は 2.77 を用いた

表-7-2 分散分析表（棄却後データ）

試料 A	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	1.952	46	0.0424	1.81	**	0.02289692
残差	1.103	47	0.0235			
合計	3.055	93				

平均値	x	2.830	RSD%
併行精度	σ_w	0.1532	5.4
再現精度	σ_L	0.1815	6.4
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.4243	
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	0.5028	

試料 B	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	4.016	47	0.0854	1.76	**	2.74153E-02
残差	2.336	48	0.0487			
合計	6.352	95				

平均値	x	4.254	RSD%
併行精度	σ_w	0.2206	5.2
再現精度	σ_L	0.2590	6.1
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.6111	
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	0.7173	

$D_2(0.95)$ は 2.77 を用いた

データ区間	頻度	相対度数 (%)
2.4未満	1	2.0
2.4以上～2.5未満	0	0.0
2.5以上～2.6未満	1	2.0
2.6以上～2.7未満	4	8.2
2.7以上～2.8未満	14	28.6
2.8以上～2.9未満	18	36.7
2.9以上～3未満	4	8.2
3以上～3.1未満	5	10.2
3.1以上～3.2未満	0	0.0
3.2以上	2	4.1
	49	

中央値	2.81
Z= 3	3.08
Z=-3	2.54

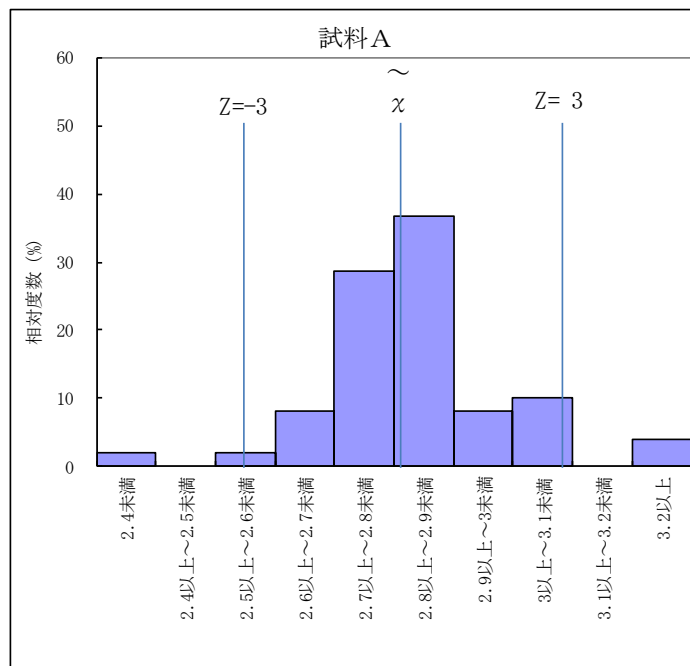


図-1 試料Aの頻度分布

データ区間	頻度	相対度数 (%)
3.68未満	3	6.1
3.68以上～3.82未満	0	0.0
3.82以上～3.96未満	1	2.0
3.96以上～4.1未満	2	4.1
4.1以上～4.24未満	14	28.6
4.24以上～4.38未満	20	40.8
4.38以上～4.52未満	5	10.2
4.52以上～4.66未満	4	8.2
4.66以上～4.8未満	0	0.0
	49	

中央値	4.28
Z= 3	4.63
Z=-3	3.92

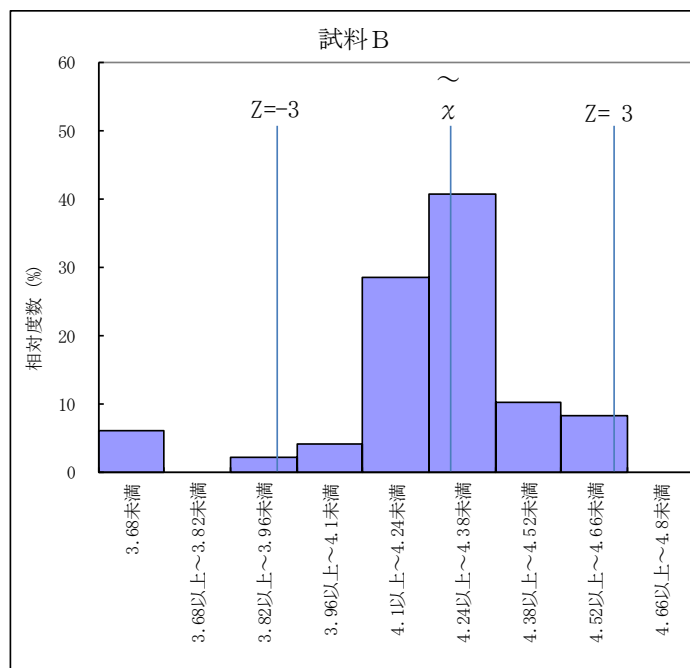


図-2 試料Bの頻度分布

表-8 Grubbs の外れ値の検定結果

No.	標準化係数		No.	標準化係数	
	試料 A	試料 B		試料 A	試料 B
1	0.260	0.624	26	-0.339	-0.095
2	-0.656	-0.366	27	-0.062	0.317
3	-0.016	0.206	28	0.184	0.351
4	-0.192	-0.003	29	-0.372	0.070
5	0.611	0.323	30	0.327	0.640
6	0.163	0.196	31	0.435	0.645
7	-0.460	-0.031	32	-0.364	0.047
8	-0.397	-0.057	33	-0.134	0.098
9	0.155	0.630	34	-0.050	0.175
10	0.255	0.415	35	0.808	0.859
11	0.063	0.299	36	0.412	0.306
12	0.059	0.356	37	2.794	-1.811
13	-0.748	-0.160	38	-0.029	0.343
14	-4.672	-5.825	39	-0.740	-0.534
15	0.745	0.962	40	-0.259	-0.173
16	-0.201	0.436	41	0.013	0.098
17	-0.259	0.090	42	0.076	-0.095
18	-1.292	-0.923	43	-0.004	0.102
19	0.833	0.828	44	0.828	0.937
20	0.874	0.697	45	-0.050	0.188
21	-0.221	0.049	46	-0.092	0.201
22	-0.468	-0.271	47	3.003	-1.579
23	-0.535	-0.093	48	0.224	0.404
24	-0.067	0.186	49	-0.175	-0.031
25	-0.226	-0.015			
Grubbsの表より、n=49、±2.949超過で棄却（危険率5%）					
☆危険率5%で棄却データあり（試料A：2、試料B：1）					

表-9 z スコア

No.	z スコア		No.	z スコア	
	試料 A	試料 B		試料 A	試料 B
1	0.809	1.463	26	-0.765	-0.889
2	-1.597	-1.775	27	-0.039	0.459
3	0.088	0.101	28	0.611	0.573
4	-0.380	-0.582	29	-0.848	-0.346
5	1.740	0.481	30	0.986	1.518
6	0.556	0.067	31	1.272	1.530
7	-1.085	-0.679	32	-0.826	-0.422
8	-0.914	-0.759	33	-0.220	-0.253
9	0.534	1.480	34	-0.000	-
10	0.798	0.784	35	2.257	2.234
11	0.297	0.405	36	1.217	0.426
12	0.281	0.590	37	7.488	-6.492
13	-1.845	-1.100	38	0.055	0.548
14	-12.174	-19.611	39	-1.817	-2.319
15	2.092	2.571	40	-0.551	-1.138
16	-0.402	0.847	41	0.165	-0.253
17	-0.551	-0.278	42	0.330	-0.885
18	-3.271	-3.592	43	0.121	-0.240
19	2.324	2.129	44	2.313	2.487
20	2.428	1.699	45	-	0.042
21	-0.451	-0.413	46	-0.110	0.084
22	-1.107	-1.459	47	8.039	-5.733
23	-1.283	-0.881	48	0.721	0.746
24	-0.050	0.030	49	-0.330	-0.674
25	-0.468	-0.628			
$2 < z \leq 3$: 試料Aで5データ、試料Bで5データ					
$ z > 3$: 試料Aで4データ、試料Bで4データ					

複合評価図を図-3 に示す。また参考として複合評価図の各区間の意味を(一社)日本環境測定分析協会の技能試験解説より引用し、表-10 に添付した。

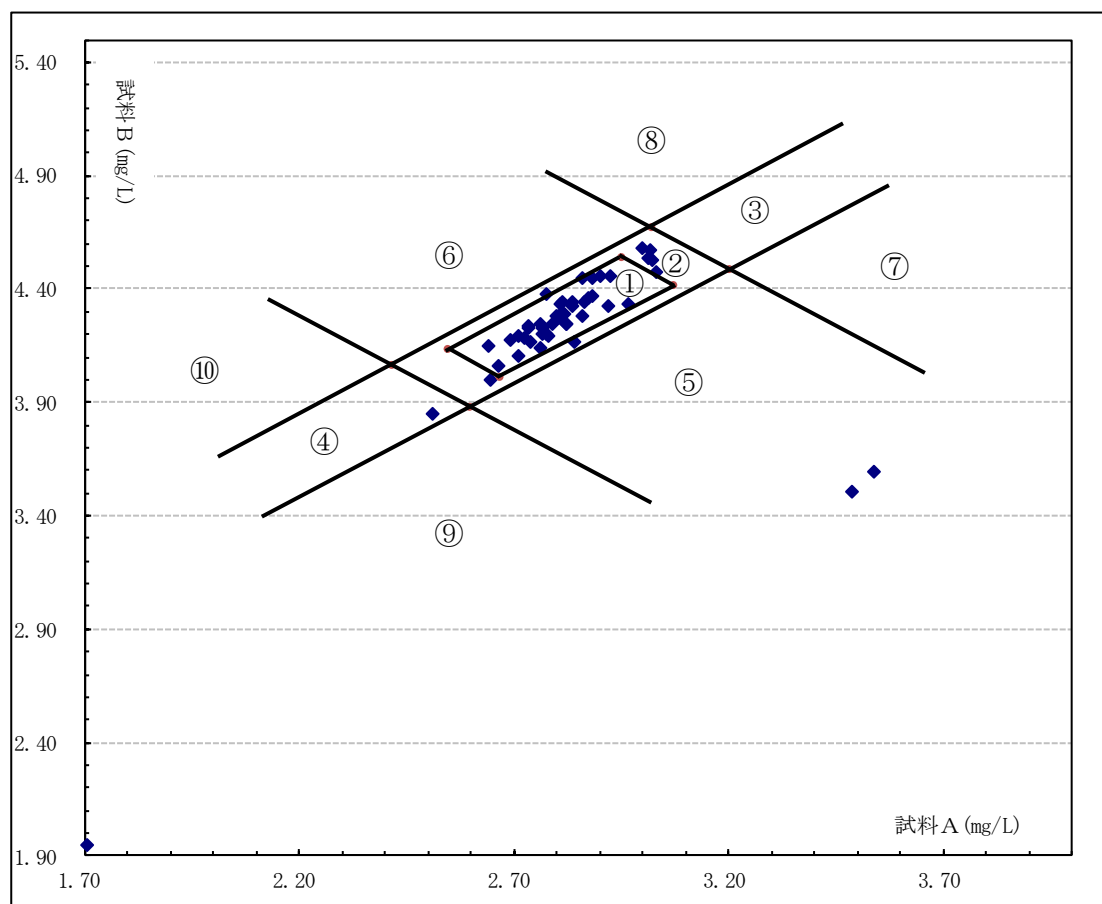


図-3 複合評価図

表-10 複合評価図の 10 の区画の評価

区画	試験所間 z スコア	試験所内 z スコア	評価
	$ z_B \leq 2$	$ z_w \leq 2$	かたよりもなく、ばらつきもない。
②	$2 < z_B < 3$ 又は/及び $2 < z_w < 3$		かたよるか、ばらつきのいずれか、 又は両方に疑わしい点がある。
③	$z_B \geq 3$	$-3 < z_w < 3$	大きい方にかたよりがあるが、ばらつきは小さい。
④	$z_B \leq -3$	$-3 < z_w < 3$	小さい方にかたよりがあるが、ばらつきは小さい。
⑤	$-3 < z_B < -3$	$z_w \leq -3$	かたよりはなないが、ばらつきが大きい
⑥	$-3 < z_B < -3$	$z_w \geq 3$	(A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。
⑦	$z_B \geq 3$	$z_w \leq -3$	大きい方にかたよりがあり、ばらつきも大きい
⑧	$z_B \geq 3$	$z_w \geq 3$	(A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。
⑨	$z_B \leq -3$	$z_w \leq -3$	小さい方にかたよりがあり、ばらつきも大きい
⑩	$z_B \leq -3$	$z_w \geq 3$	(A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。

- (i) ③、④の区画に該当する試験所は次の点に注意する必要がある。
- ・標準溶液の濃度の変化
 - ・使用する水、試薬等の汚染
 - ・試料の準備操作
 - ・計算式の誤り
- (ii) ⑤、⑥の区画に該当する試験所は次の点に注意する必要がある(場合によってはA、Bいずれかの値が大きくずれているために、このような結果になった可能性もある)。
- ・個々の容器等の汚染
 - ・環境からの汚染
 - ・前処理及び準備操作
 - ・測定装置の安定性(維持管理の不足)
- (iii) ⑦、⑧、⑨、⑩の区画に該当する試験所は、かたよりもばらつきも大きいので、その原因を十分に究明する必要がある(場合によってはA、Bいずれかの値が大きくずれているために、このような結果になった可能性もある)。
- (iv) ②の区画に該当する試験所は、かたより又は／及びばらつきに疑わしい点があるので、(i)、(ii)について留意すること。
- (v) ①の区画に該当する事業所は、かたよりもばらつきも小さく、技術的に満足しているといえる。

出典：一般社団法人 日本環境測定分析協会 技能試験結果の解説

7. 分析条件等による値の分布状況

測定値のデータのほかに、アンケートで回答いただいたいくつかの分析条件についての集計結果を表-11-1 と表-11-2 に示す。

集計項目は、分析日、試験者の経験年数、使用した分析方法、使用した水の種類、標準液の調製方法、検量線の点数、ブランク測定の有無とブランク濃度である。

表-11-1 測定時の諸条件等アンケート結果

事業所 No.	分析日		試験者 経験年数 年	分析方法		使用した水	標準液の 調製方法	検量線 の点数	ブランク操作	
	1 回目	2 回目		分解法	測定法				測定の有無	ブランク濃度 (mg/L)
1	10/11	10/16	1	ペルキヨ	トリブテン青	超純水	市販品	6	有	0
2	10/16	10/17	4	流れ分析	流れ分析	蒸留水	市販品	5	有	0.001
3	10/21	10/23	19	ペルキヨ	トリブテン青	超純水	市販品	6	有	0
4	10/10	10/16	5	ペルキヨ	トリブテン青	超純水	市販品	7	有	0.003
5	10/15	10/17	9	ペルキヨ	トリブテン青	蒸留水	市販品	6	有	0.002 0.006
6	10/17	10/25	5	流れ分析	流れ分析	超純水	市販品	5	有	0
7	10/22	10/28	14	流れ分析	流れ分析	超純水	市販品	6	有	-0.003
8	10/16	10/24	6	ペルキヨ	トリブテン青	超純水	市販品	8	有	0.002
9	10/17	10/18	0	ペルキヨ	トリブテン青	RO 水	市販品	5	有	0
10	10/17	10/23	20	ペルキヨ	トリブテン青	イオン交換水	自社調製	5	有	0.001
11	10/16	10/24	7	流れ分析	流れ分析	超純水	自社調製	6	無し	—
12	10/18	10/21	10	ペルキヨ	トリブテン青	超純水	自社調製	4	有	—
13	10/31	11/1	1	ペルキヨ	トリブテン青	超純水	市販品	4	有	0.001
14	10/23	10/28	5	ペルキヨ	トリブテン青	イオン交換水	市販品	6	無し	—
15	10/16	10/18	7	ペルキヨ	トリブテン青	超純水	市販品	4	有	0.01
16	10/11	10/15	10	ペルキヨ	トリブテン青	イオン交換水	自社調製	6	有	0.002
17	10/16	10/17	8	ペルキヨ	トリブテン青	超純水	自社調製	6	有	0.0001
18	10/25	10/30	12	流れ分析	流れ分析	超純水	自社調製	7	無し	—
19	10/15	10/30	1	ペルキヨ	トリブテン青	超純水	自社調製	6	有	0.002
20	10/26	11/9	10	流れ分析	流れ分析	超純水	市販品	6	無し	—
21	10/18	10/25	13	流れ分析	流れ分析	RO 水	自社調製	6	有	0
22	10/15	10/16	7	ペルキヨ	トリブテン青	蒸留水	自社調製	5	有	0.001
23	10/24	10/30	7	ペルキヨ	トリブテン青	蒸留水	自社調製	5	有	—
24	11/14	11/15	18	ペルキヨ	トリブテン青	超純水	市販品	4	有	0
25	10/11	10/16	5	ペルキヨ	トリブテン青	RO 水	市販品	8	有	0.004
26	10/21	11/7	20	流れ分析	流れ分析	超純水	市販品	8	無し	—
27	10/30	10/31	35	ペルキヨ	トリブテン青	超純水	市販品	6	有	0

表-11-2 測定時の諸条件等アンケート結果

事業所 No.	分析日		試験者 経験年数	分析方法		使用した水	標準液の 調製方法	検量線 の点数	ブランク操作	
	1回目	2回目		年	分解法				測定法	測定の有無
28	10/11	10/25	3	ペルオキシ	モリブデン青	蒸留水	市販品	6	有	0.0008
29	10/25	10/29	10	ペルオキシ	モリブデン青	超純水	市販品	8	有	0.0007
30	10/24	10/30	10	ペルオキシ	モリブデン青	精製水	市販品	6	有	0.104
31	10/31	11/11	6	ペルオキシ	モリブデン青	超純水	市販品	4	有	0
32	10/30	11/5	7	ペルオキシ	モリブデン青	超純水	市販品	5	有	0.00209
33	10/17	10/19	25	ペルオキシ	モリブデン青	純水	市販品	—	有	0
34	10/11	10/12	2	ペルオキシ	モリブデン青	蒸留水	市販品	6	有	0.0010
35	10/19	10/23	1	ペルオキシ	モリブデン青	蒸留水	市販品	6	有	0.0061
36	10/29	10/30	5	ペルオキシ	モリブデン青	超純水	市販品	5	有	0.003
37	10/18	10/21	20	硝酸-硫酸	モリブデン青	超純水	市販品	5	有	0
38	10/30	10/31	3	ペルオキシ	モリブデン青	超純水	市販品	7	有	0.00
39	10/21	10/23	1	ペルオキシ	モリブデン青	超純水	自社調製	5	無し	—
40	10/15	10/17	30	硝酸-硫酸	モリブデン青	超純水	自社調製	4	有	0.003
41	10/16	10/21	1	流れ分析	流れ分析	超純水	市販品	7	有	0.00019
42	10/22	10/28	10	ペルオキシ	モリブデン青	超純水	市販品	5	有	0.03255
43	10/16	10/18	1	ペルオキシ	モリブデン青	イオン交換水	市販品	5	有	0.00047616
44	10/18	10/22	1	ペルオキシ	モリブデン青	イオン交換水	市販品	6	有	0
45	10/15	10/16	1	ペルオキシ	モリブデン青	超純水	自社調製	6	有	0.00341
46	10/11	10/15	0	ペルオキシ	モリブデン青	純水	市販品	6	有	0
47	10/11	10/16	5	ペルオキシ	モリブデン青	イオン交換水	市販品	5	有	0.0039
48	10/15	10/17	1	ペルオキシ	モリブデン青	蒸留水	自社調製	7	無し	—
49	10/18	10/23	0.5	ペルオキシ	モリブデン青	純水	市販品	5	有	0.000

略号：ペルオキシ・・・JIS K 0102 46.3.1 ペルオキシ二硫酸カリウム分解法

硝酸-硫酸・・・JIS K 0102 46.3.3 硝酸-硫酸分解法

流れ分析・・・JIS K 0102 46.3.4 流れ分析法

モリブデン青・・・JIS K 0102 46.1.1 モリブデン青吸光光度法

アンケート回答から、いくつかの分析条件による値の分布状況を以下に図示する。

① 分析日による分布(図-4-1)

分析は10/10から11/15の期間で行われており、10/15から11/1の期間で行われた分析が多く見られた。分析日による明確な傾向は見られなかった。一般的にりん化合物は吸着、凝集、沈殿が起りやすい物質で試料の保存日数が長くなるほど濃度の減少が起こると考えられる。本試料はマトリックスとして0.05mol/Lの硫酸酸性にしており、これがJIS K 0102 3.3 b)8)の硫酸又は硝酸を加えてpH約2とする保存処理の役割を担い、濃度の減少を抑えたと考えられた。

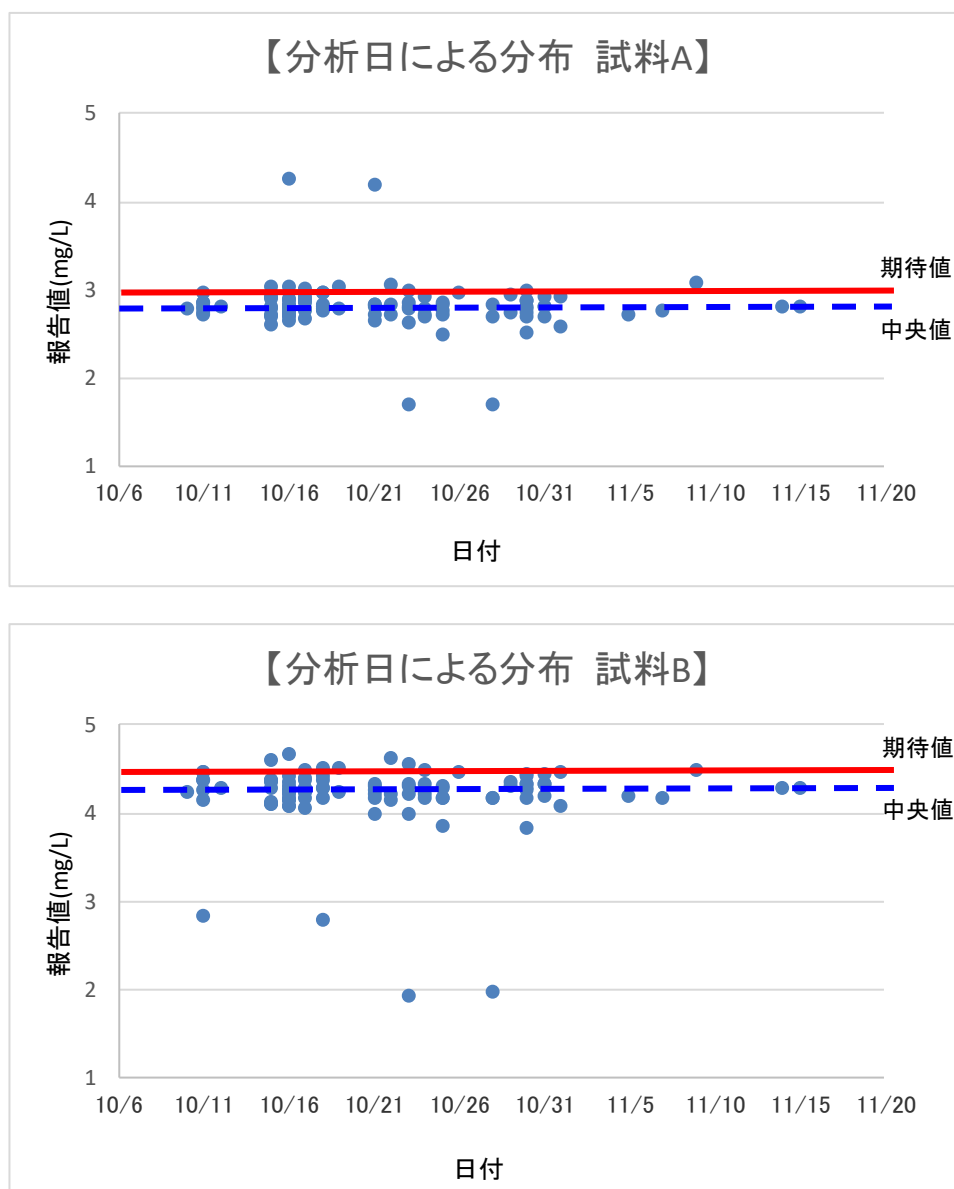


図-4-1 分析日による分布

② 経験年数による分布(図-4-2)

試験者の経験年数は、0 から 35 年で、10 年以内の経験年数が多く見られた。試料A、Bともに経験年数 10 年以内で若干ばらつく傾向がみられたが、10 年を超えるデータ数が少ないため経験年数が長いほどばらつきが小さくなるとも判断できなかった。

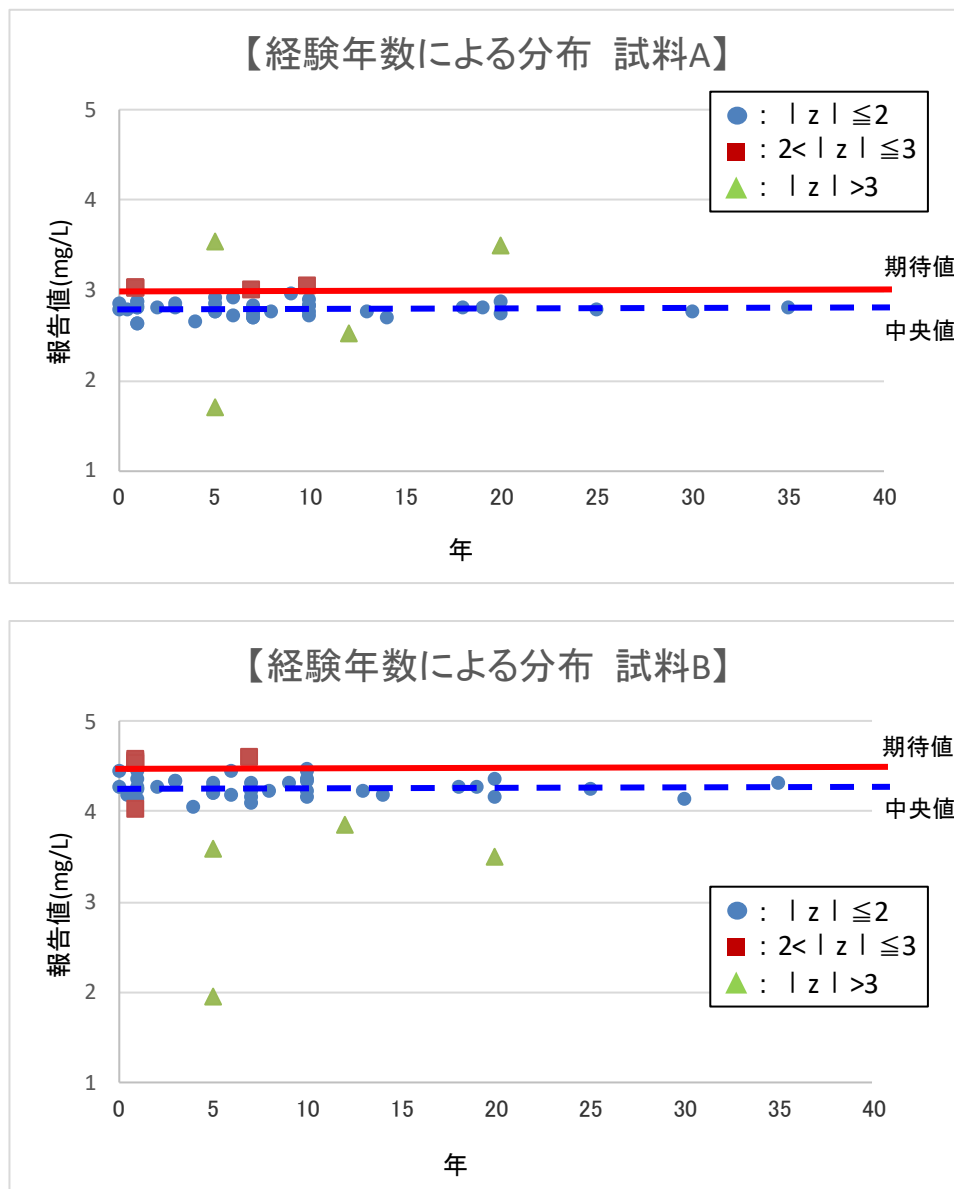


図-4-2 経験年数による分布

③ 分析方法による分布(図-4-3)

全りんへの分析は、分解操作とその後の定量操作に分けられる。分解操作は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法(JIS K 0102 46.3.1)、硝酸一過塩素酸分解法(同 46.3.2)、硝酸一硫酸分解法(同 46.3.3)の3種があり、定量操作は、モリブデン青吸光光度法の1種である。またペルオキシ二硫酸カリウム分解法及び、モリブデン青吸光光度法を流れ分析によって行う、流れ分析法(同 46.3.4)がある。

ペルオキシ二硫酸カリウム分解法の使用が最も多く、硝酸一過塩素酸分解法の使用は無かった。分布状況から分析方法の違いによる傾向は判断できなかった。

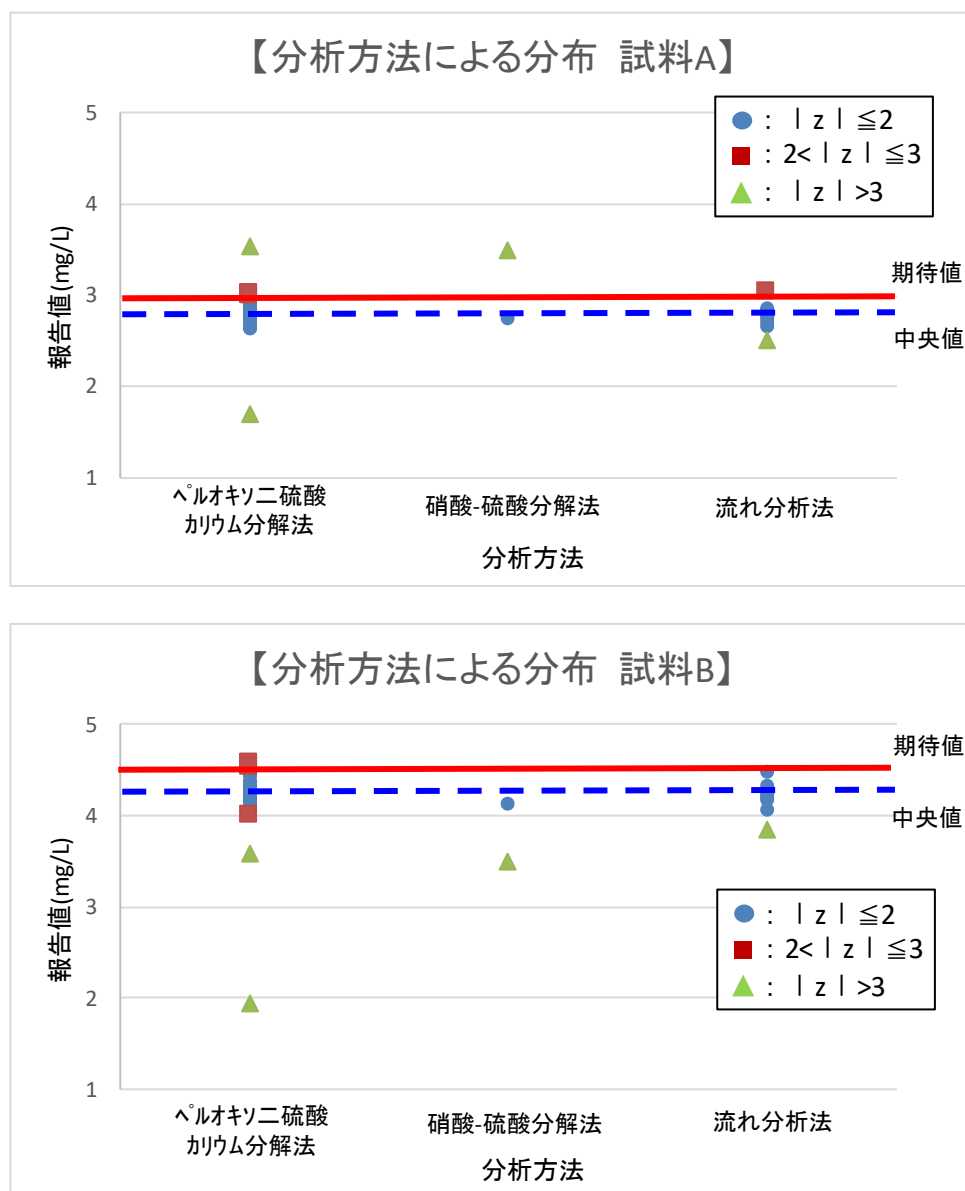


図-4-3 分析方法による分布
(ペルオキシ…38、硝酸-硫酸…2、流れ分析…9)

④ 使用した水の種類による分布(図-4-4)

使用水は6種類に分かれ、超純水が最も多く使用されていた。使用水が及ぼす誤差の原因として、水の汚染があり、汚染があると試料A、Bの値ともに正の誤差が生じると考えられる。

イオン交換水と超純水で見られたzスコア±3以上のデータに限って見ると、試料A、Bともに正の誤差を示すデータは見られず、誤差の原因は使用水の影響ではないと考えられた。

全体の分布状況からは使用した水の違いによる傾向は判断できなかった。

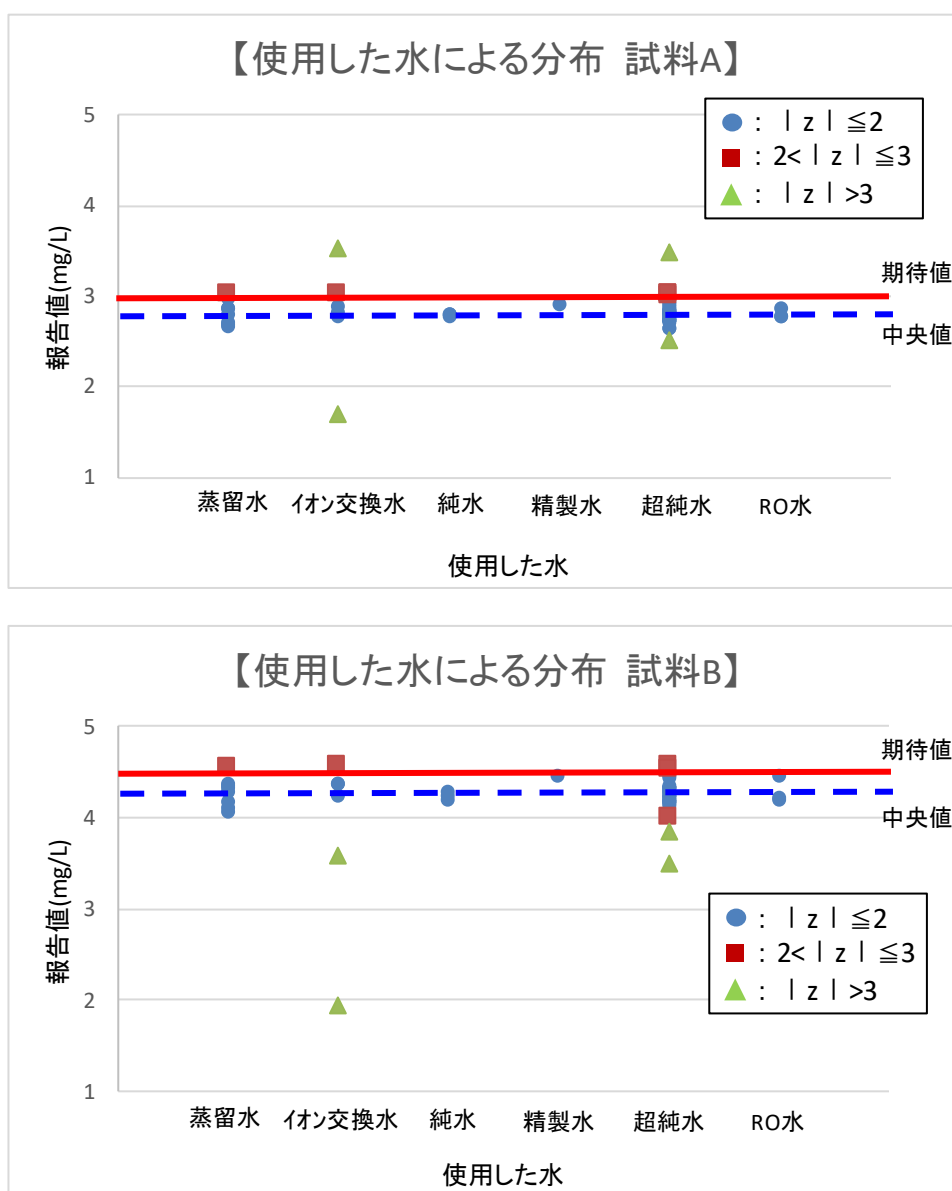


図-4-4 使用した水の種類による分布

(蒸留水…8、イオン交換水…6、純水…3、精製水…1、超純水…28、RO水…3)

⑤ 標準液の調製方法による分布(図-4-5)

標準溶液の調製は市販品の標準原液を希釈して使用する方法とリン酸二水素カリウムを溶かして使用する方法(自家調製)に分けられる。標準溶液が及ぼす誤差として、標準試料の汚染や調製ミス等で標準溶液の濃度が高くなると、試料A、Bの値ともに負の誤差を生じ、標準試料の劣化や調製ミス等で標準溶液の濃度が低くなると、試料A、Bの値ともに正の誤差を生じると考えられる。zスコア±3以上のデータを見ると、試料A、Bともに正の誤差を示すデータは見られなかったが、負の誤差を示すデータは市販希釈と自家調製で一組ずつ見られ、それぞれ同事業所でのデータであった。負の誤差を生じさせる原因は他にも考えられるが、可能性の1つとして、標準試料の汚染や調製ミス等で標準溶液の濃度が高くなることで負の誤差を生じさせたことが考えられた。全体の分布状況からは標準溶液の調製方法の違いによる傾向は判断できなかった。

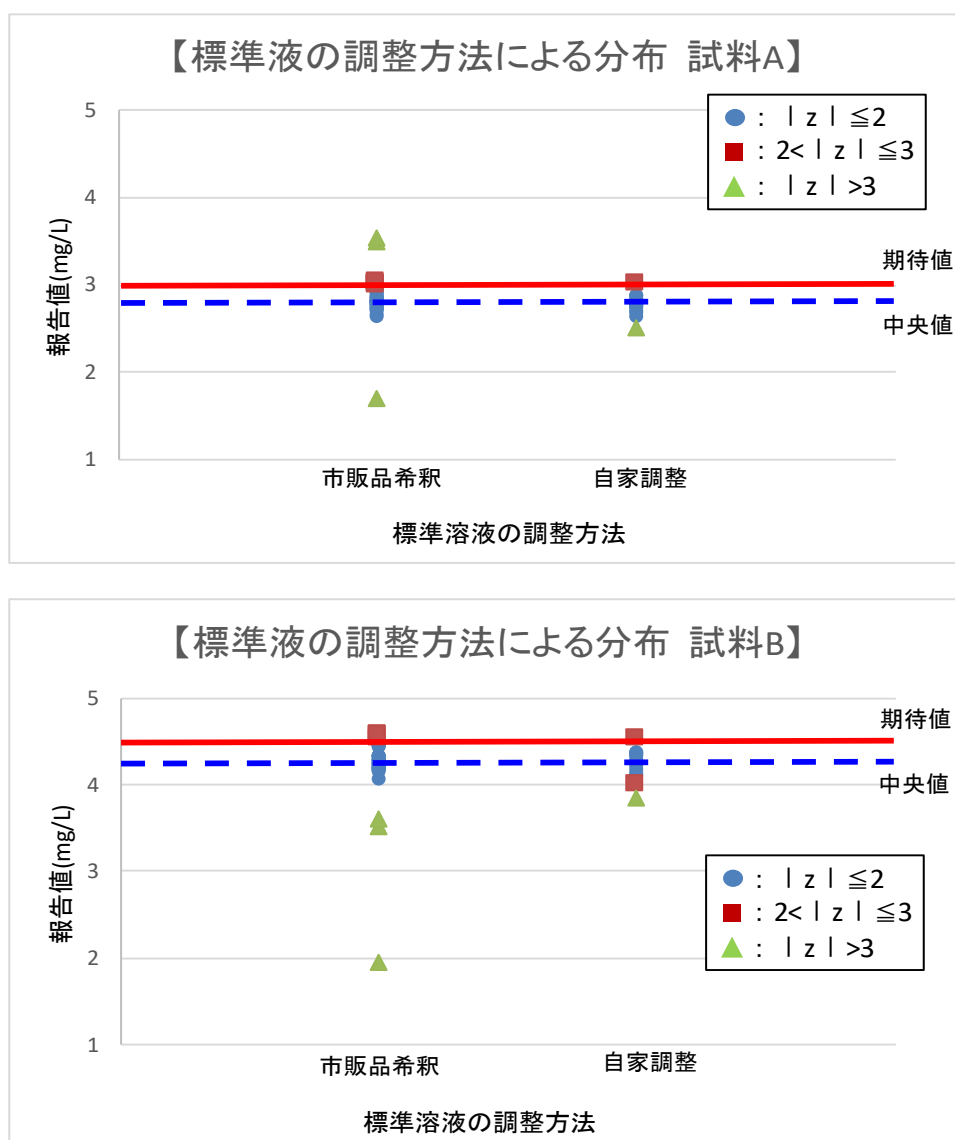


図-4-5 標準液の調製方法による分布
(市販品希釈…35、自家調製…14)

⑥ 検量線の点数による分布 (図-4-6)

検量線の点数(ゼロ点を含む)は4から8点の間でとられており、6点が19事業所で最も多く、次いで5点の14事業所であった。検量線の点数による明確な傾向は見られなかった。

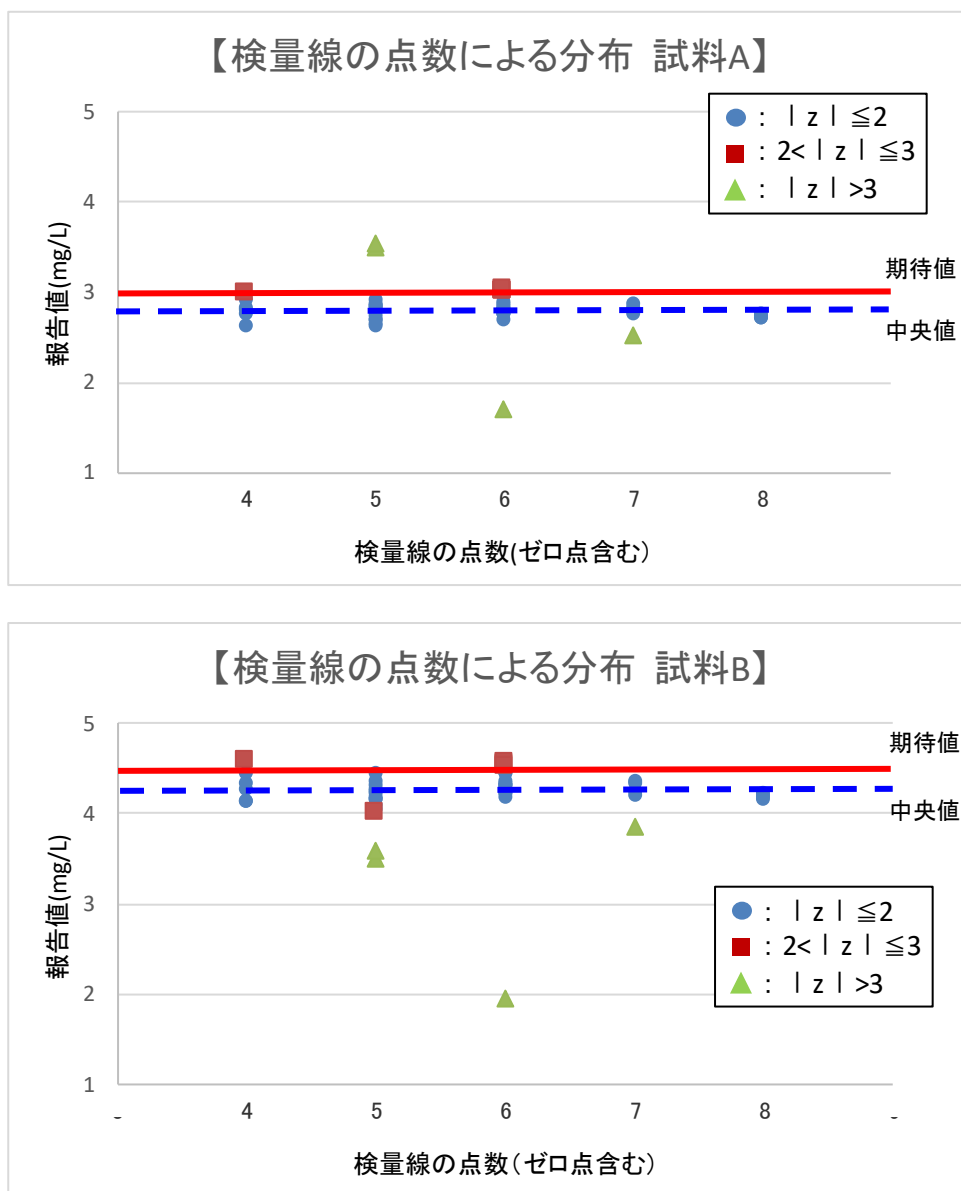


図-4-6 検量線の点数による分布
(4点…6、5点…14、6点…19、7点…5、8点…4)

⑦ ブランク測定の有無による分布(図-4-7)

埼環協のアンケートにはブランク測定の有無及び、ブランク補正の有無の設問があり、ブランク測定は行っているが、ブランク補正は行っていないという回答もあった。これはブランク値の大きさを見てからブランク補正の有無を判断していると思われる。本分布はブランク補正の有無にかかわらず、ブランク測定の有無での分布を示している。

一般的に、ブランク測定は、試薬、水の汚染等で生じる正の誤差を補正する目的で行う。ブランク測定なしのzスコア±3以上のデータは全て負の誤差であり、ブランク測定を行ったとしても補正することは出来ないと考えられる。

分布状況からブランク測定の有無による傾向は判断できなかった。

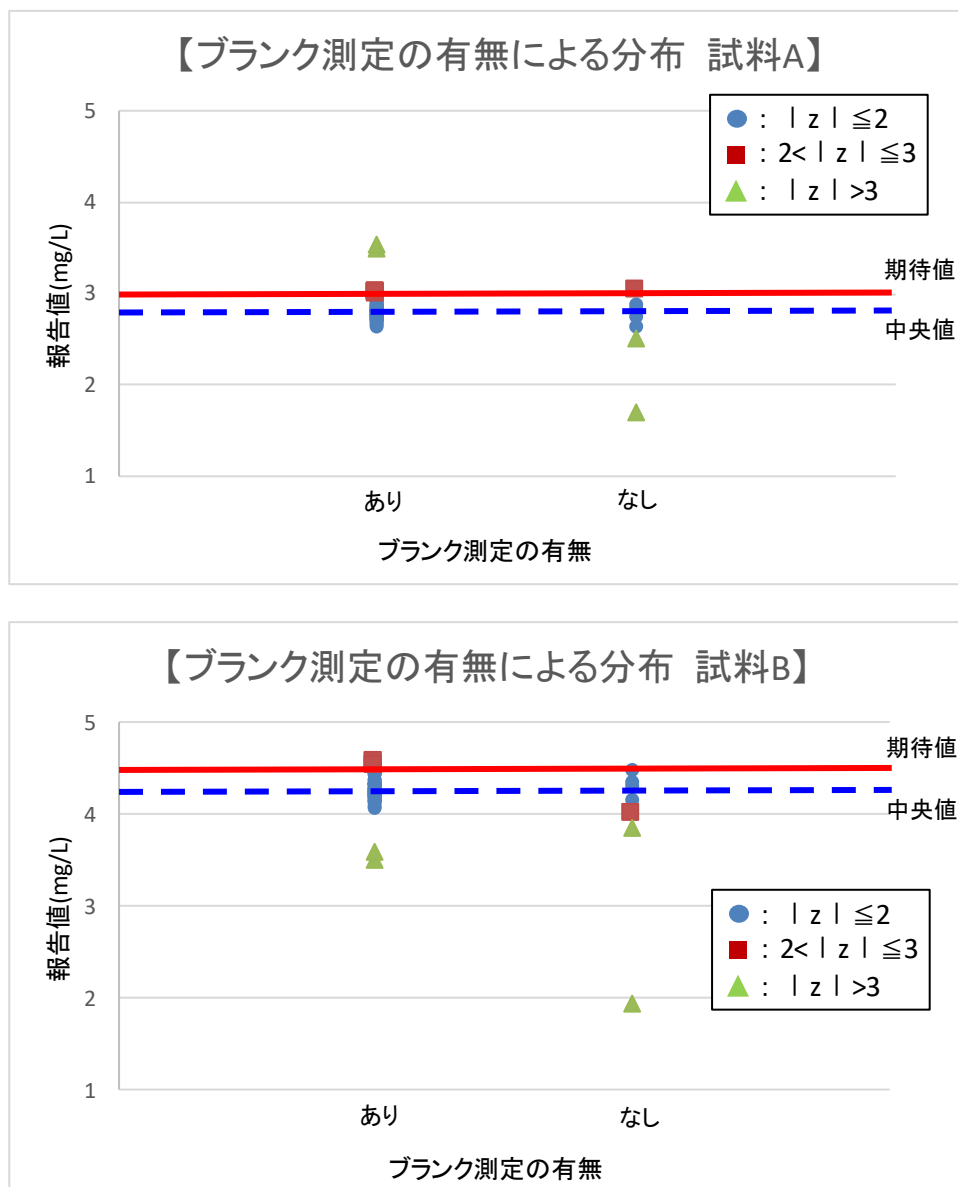


図-4-7 ブランク測定の有無による分布
(あり…42、なし…7)

8. まとめ

今回の共同実験には、埼環協、神環協合わせて 49 事業所が参加した。

試料 A は調製期待値(約 3.00mg/L)に対して、平均値 2.822mg/L(調製期待値と比べて-5.9%)、中央値 2.810mg/L(-6.3%)、試料 B は調製期待値(約 4.50mg/L)に対して、平均値 4.207mg/L(-6.5%)、中央値 4.275mg/L(-5.0%)であり、試料 A、B とも平均値、中央値は調製期待値に対して、低い値となった。

低い値となった原因として、吸着の可能性が考えられた。配布試料調製時及び、分析操作時に使用した容器や器具等に吸着が起り、一定の量が吸着した後は、“安定性・均質性試験結果”及び、“分析日による分布状況”で経時的な濃度の減少は見られなかったことから、吸着量と脱着量が等しい吸着平衡にあったと推測された。また、調製期待値は試薬の濃度レベルを 100%として算出しているが、調製に用いたポリリン酸ナトリウムは食品添加用のため濃度の標記がなく、濃度レベルがやや低かった可能性も考えられる。

室内精度は試料 A で 7.5%、試料 B で 5.2%、室間精度は試料 A で 10.0%、試料 B で 9.9%であり、概ね良好な結果であった。

Grubbs の方法による外れ値の検定を行ったところ、危険率 5%では、試料 A で 2 データ、試料 B で 1 データが棄却された。

z スコアでは試料 A では z スコア ±2 超えが 9 データあり、そのうち 4 データが ±3 以上であった。試料 B では ±2 超えが 9 データあり、そのうち 4 データが ±3 以上であった。

z スコア ±2 を超えたデータの中に報告書への値の転記ミスと思われるデータが試料 A、B で 2 データずつあり (A、B と 1 回目、2 回目を取り違えて報告した可能性が高い)、これらを除く z スコア ±2 を超えたデータでは、試料 A、B の両データで事業所により大きい方、又は小さい方に偏る傾向があり、かつ試料 A、B ともに 1 回目と 2 回目とで値のばらつきは小さかった。この様な一定の傾向をもった偏りは、分析試料に一樣に与える誤差が要因であり、標準液の劣化・汚染、使用する水の汚染、試薬の劣化・汚染、試料準備操作の誤り、分析装置のメンテナンス不足等による不具合、計算式の誤り等が原因として考えられた。

また、試料・試薬の調製、分注、混合、反応待機時間等の分析操作に分析者による一定の癖がある場合でも偏りの原因になると考えられる。特にモリブデン青吸光光度法の発色は酸や試薬の濃度に影響されることが知られており、定められた条件に従って正確に操作することが重要であることが示唆された。

【参考資料】

- 1) JIS 使い方シリーズ 詳解 工場排水試験方法(JIS K0102:2019) 改訂 6 版
一般財団法人 日本規格協会
- 2) 一般社団法人 日本環境測定分析協会
HP TOP→測定分析の信頼性→技能試験→技能試験結果の解説
- 3) 分析技術者のための統計的方法 第 2 版・改訂増補
一般社団法人 日本環境測定分析協会

